

ep288693/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

ACCESSION NUMBER: 1988-264858 [38] WPINDEX

DOC. NO. NON-CPI: N1988-201129

DOC. NO. CPI: C1988-117890

TITLE: Surface modified highly disperse metal oxide for electrostatic toner - as positive charge regulator, modified with ammonium functional organo polysiloxane.

DERWENT CLASS: A89 G08 P84 S06

INVENTOR(S): BINDL, J; DOPPELBERG, J; HEINEMANN, M; SCHERM, H P

PATENT ASSIGNEE(S): (WACK) WACKER CHEM GMBH

COUNTRY COUNT: 4

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 3707226	A	19880915	(198838) *		7		
JP 63225247	A	19880920	(198843)				
EP 288693	A	19881102	(198844)	GE			<--
R: DE FR GB NL							
US 4902570	A	19900220	(199014)		6		
JP 04032381	B	19920529	(199226)		7	G03G009-08	
EP 288693	B1	19930519	(199320)	GE	10	G03G009-08	<--
R: DE FR GB NL							
DE 3881098	G	19930624	(199326)			G03G009-08	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 3707226	A	DE 1987-3707226	19870306
JP 63225247	A	JP 1988-3942	19880113
EP 288693	A	EP 1988-103393	19880304
US 4902570	A	US 1988-164286	19880304
JP 04032381	B	JP 1988-3942	19880113
EP 288693	B1	EP 1988-103393	19880304
DE 3881098	G	DE 1988-3881098	19880304
		EP 1988-103393	19880304

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
JP 04032381	B Based on	JP 63225247
DE 3881098	G Based on	EP 288693

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1987-3707226 19870306

REFERENCE PATENTS: 2.Jnl.Ref; A3...9019; DE 3330380; JP 59201063; JP 61275862; No-SR.Pub

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: G03G009-08

SECONDARY: C09C001-00; C09C003-12

BASIC ABSTRACT:

DE 3707226 A UPAB: 19930923

Highly disperse metal oxide (I) with surface modified by ammonium-functional organopolysiloxane (II), for use as positive charge regulator for toners, is produced by reacting (I) with (II), which has terminal Si-bound OH and/or alkoxy gps., diorganosiloxane units, in which

1
2
3

both organic gps. are monovalent hydrocarbyl gps., and siloxane units with organic gps. contg. positively charged N bound to Si through C.

The organic gps. contain positively charged N and basic N. (II) is used in an amt. of 1-50 (wt.)% w.r.t. (I). (I) is a pyrogenic metal oxide, pref. Al₂O₃, TiO₂ or a co-oxide of Si, Al and/or Ti, esp. SiO₂ treated with hydrophobising agent.

USE/ADVANTAGE - (II)-modified (I) is useful in toners for electrophotography and electrostatic printing. It has a high, stable, uniform, positive triboelectric charge capacity.

0/0

FILE SEGMENT:	CPI EPI GMPI
FIELD AVAILABILITY:	AB
MANUAL CODES:	CPI: A06-A00E4; A12-L05C2; G06-G05 EPI: S06-A04C1



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 288 693
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88103393.0

(51) Int. Cl.⁴: G03G 9/08

(22) Anmeldetag: 04.03.88

(30) Priorität: 06.03.87 DE 3707226

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.88 Patentblatt 88/44

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(71) Anmelder: WACKER-CHEMIE GMBH
Prinzregentenstrasse 22
D-8000 München 22(DE)

(72) Erfinder: Heinemann, Mario, Dr. Dipl.-Chem.
Leibnitzstrasse 23
D-8263 Burghausen(DE)
Erfinder: Bintl, Johann, Dr. Dipl.-Chem.
Regerstrasse 4
D-8263 Burghausen(DE)
Erfinder: Doppelberger, Johann, Dr.
Dipl.-Chem.
Buchenstrasse 3
D-8261 Emmerting(DE)
Erfinder: Scherm, Hans Peter, Dr. Dipl.-Chem.
Oskar-Maria-Graf-Strasse 6
D-8960 Kempten(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von hochdispersem Metalloxid mit ammoniumfunktionellem Organopolysiloxan modifizierter Oberfläche als positiv steuerndes Ladungsmittel für Toner.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochdispersem Metalloxid mit ammoniumfunktionellem Organopolysiloxan modifizierter Oberfläche als Ladungssteuerstoff für positiv ladbare Toner, wobei das hochdisperse Metalloxid mit Organopolysiloxan, das neben endständigen siliciumgebundenen Hydroxyl-und/oder Alkoxygruppen Diorganosiloxaneinheiten, worin die beiden organischen Reste einwertige Kohlenwasserstoffe sind, und Siloxaneinheiten mit über Kohlenstoff an Silicium gebundenen organischen Resten mit positiv geladenem Stickstoff enthält, umgesetzt wird.

EP 0 288 693 A2

Verfahren zur Herstellung von hochdispersem Metalloxid mit ammoniumfunktionellem Organopolysiloxan modifizierter Oberfläche als positiv steuerndes Ladungsmittel für Toner

Hochdisperse Metalloxide mit elektrostatisch positiver Aufladbarkeit werden vor allem als Bestandteile von Entwicklern, häufig Toner genannt, für die Sichtbarmachung von negativen, elektrostatischen Ladungsbildern bei Verfahren wie z.B.: der Elektrophotographie und dem elektrostatischen Druck, bei denen eine positive Ladung eingestellt bzw. einreguliert wird, eingesetzt.

5 Aus der DE-OS-3330380 (Anmelder: Canon K.K., Tokyo, Anmeldetag: 23.8.83) ist ein mit ammoniumfunktionellem Silan, das eine endständige Vinylgruppe enthält, modifiziertes, pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid als positiv steuerndes Ladungsmittel für Toner bekannt. Um weiterhin eine hinreichend hydrophobe Oberfläche zu erzielen, muß das Oxid gleichzeitig oder nachfolgend noch mit geeigneten Hydrophobiermitteln behandelt werden.

10 Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochdispersem Metalloxid mit hoher, stabiler, gleichmäßiger, positiver triboelektrischer Aufladbarkeit als Steuermittel für positiv ladbare Toner unter Vermeidung von technologisch aufwendigen Verfahrensschritten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochdispersem Metalloxid mit ammoniumfunktionellem Organopolysiloxan modifizierter Oberfläche als positiv steuerndes Ladungsmittel für 15 Toner, dadurch gekennzeichnet, daß hochdisperses Metalloxid mit Organopolysiloxan, das neben endständigen siliciumgebundenem Hydroxyl-und/oder Alkoxygruppen, Diorganosiloxaneinheiten, worin die beiden organischen Reste einwertige Kohlenwasserstoffe sind, und Siloxaneinheiten mit über Kohlenstoff an Silicium gebundenen organischen Resten mit positiv geladenem Stickstoff enthält, umgesetzt wird.

Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren dieser Art, verleiht das erfindungsgemäße Verfahren 20 den gemäß diesem Verfahren behandelten hochdispersen Metalloxiden bei Einsatz in Tonern nicht nur eine hohe, stabile, positive triboelektrische Aufladung sondern im selben Verfahrensschritt wird eine hohe hydrophobe Ausrichtung der Oberfläche des modifizierten jeweiligen hochdispersen Metalloxid erreicht.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle hochdispersen Metalloxide oberflächenmodifiziert werden, die auch bisher für den oben genannten Anwendungsbereich eingesetzt werden konnten. Bei den 25 hochdispersen Metalloxiden kann es sich um pyrogen erzeugte oder um auf naßchemische Weise gewonnene Typen handeln. Vorzugsweise werden pyrogen erzeugte, hochdisperse Metalloxide eingesetzt. Erfindungsgemäß eingesetzte, hochdisperse Metalloxide sind vorzugsweise Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid und Cooxide von wenigstens zwei Metallen aus der Gruppe Silicium, Aluminium und Titan, deren Oberflächen unbehandelt oder in an sich bekannter Weise mit in der Technik bekannten Hydrophobiermitteln behandelt sind. Insbesondere wird pyrogen erzeugtes, hochdisperses Siliciumoxid eingesetzt. Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid ist ein bekanntes Produkt (vgl. DE-PS 974793, DE-PS 974974, DE-OS 2620737). Es wird u.a. durch Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid hergestellt.

Verfahren zur Behandlung von hochdispersen Metalloxiden mit Hydrophobiermitteln sind beispielsweise in der DE-AS 1163784, DE-AS 2000396, DE-AS 2344388 oder DE-OS 2754484 beschrieben, hierbei werden 35 die Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Metalloxide mit hydrolisierbaren Gruppen von Organosiliciumverbindungen zur Reaktion gebracht.

Erfindungsgemäß eingesetzte Metalloxide sind vorzugsweise flammhydrolytisch erzeugte Metalloxide insbesondere Siliciumoxide mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften. Oberfläche gemäß BET mindestens 50 m²/g, insbesondere 120 bis 500 m²/g, Stampfdichte vorzugsweise 20 bis 450 g/l, insbesondere 40 bis 350 g/l, Primärteilchengröße vorzugsweise 5 bis 80 nm, insbesondere 5 bis 30 nm. 40

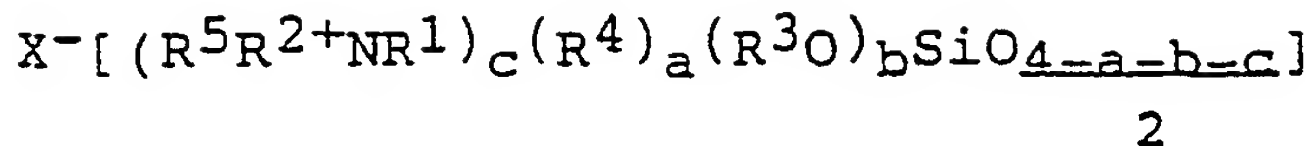
Die Alkoxygruppen im erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxan sind vorzugsweise Methoxy- oder Ethoxygruppen.

Die Diorganosiloxaneinheiten im Organopolysiloxan können durch die allgemeine Formel



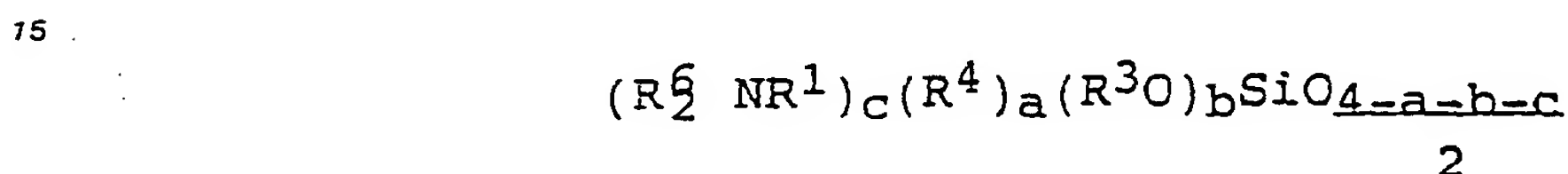
45 wiedergegeben werden, wobei R gleiche oder verschiedene einwertige Kohlenwasserstoffreste bedeutet. Vorzugsweise enthalten diese Kohlenwasserstoffreste 1 bis 20 Kohlenstoffatome je Rest. Beispiele sind Alkylreste, wie der Methyl-Ethyl-, n-Propyl-und Isopropylrest sowie Butyl-, Octyl-, Tetradecyl- und Octadecylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl- und Allyl-rest sowie Hexenylreste; cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste, wie der Cyclopentyl- und Cyclohexylrest; aromatische Kohlenwasserstoffreste, wie der Phenylrest 50 sowie Naphtylreste; Alkarylreste, wie Tolyreste, Aralkylreste, wie der Benzylrest und Fluoralkylreste wie der Trifluorpropylrest und Perfluorhexylethylrest. Insbesondere wegen der leichter n Zugänglichkeit bestehen die Kohlenwasserstoffreste in den Diorganosiloxaneinheiten vorzugsweise aus Methylresten.

Siloxaneinheiten mit über Kohlenstoff an Silicium gebundenen organischen Resten mit positiv geladenem Stickstoff sind vorzugsweise solche, die durch die allgemeine Formel



5 wobei R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoff, R^2 Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Arylalkylreste, R^3 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenwasserstoffatomen je Rest, R^4 ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest, R^5 Wasserstoff, ein Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder ein Benzylrest, X^{\ominus} ein Säureanion a 1,2 oder 3, b 1,2 oder 3 und c 1,2 oder 3 sein können, wiedergegeben werden können.

10 Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Organopolysiloxan neben Siloxaneinheiten mit den oben beschriebenen über Kohlenstoff an Silicium positiv geladenem Stickstoff auch Siloxaneinheiten mit über Kohlenstoff an Silicium gebundenen organischen Resten mit basischem Stickstoff, die vorzugsweise der allgemeinen Formel

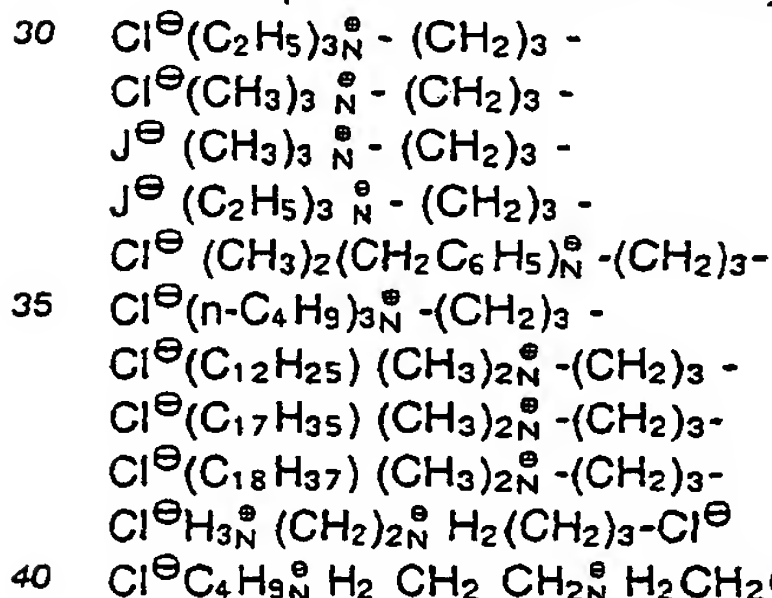


20 wobei R^1 , R^3 , R^4 , a, b und c die oben dafür gegebene Bedeutung haben und R^6 Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Aminoalkyl- oder Aminoarylreste sein kann, entsprechen.

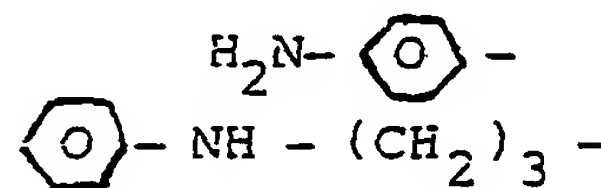
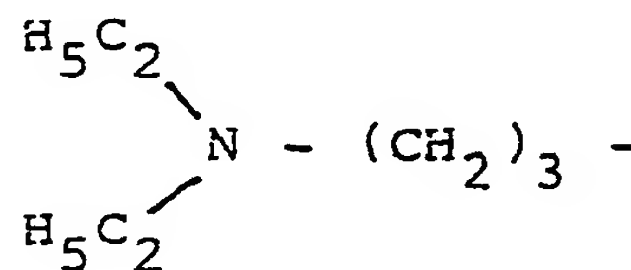
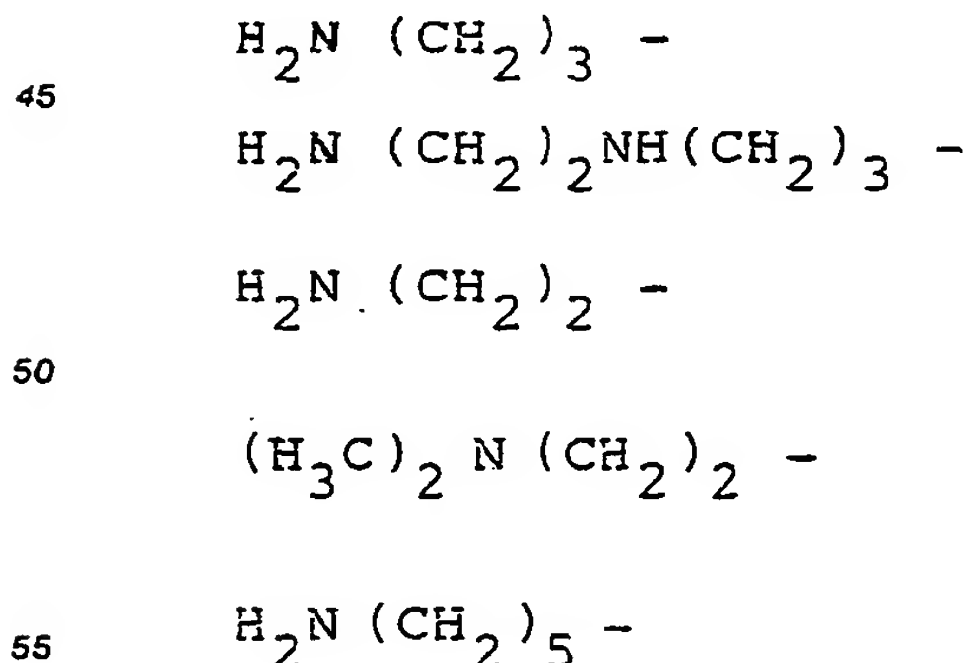
Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste R^1 sind Akylenreste wie der Methylen- und Ethylenrest sowie Propylen-Butylen-, Cyclohexylen-, Octadecylen-, Phenylen-, und Butylenreste. Insbesondere wegen 25 der leichteren Zugänglichkeit ist der n-Propylenrest bevorzugt. Weitere Beispiele für R^1 sind Reste der Formeln $-(CH_2)_mCONH-(CH_2)_n-$ und $-(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2-$, wobei m vorzugsweise innerhalb des Bereiches 2-10 und n vorzugsweise innerhalb des Bereiches 2-4 liegt.

Die Beispiele für Alkylreste R gelten im vollen Umfang auch für Alkylreste R^6 und R^4 .

Beispiele für Ammoniumalkylreste, die dem Rest $(R^5R^2 N^+ R^1)X^{-}$ entsprechen, sind solche der Formeln



Beispiele für Aminoalkylreste, die dem Rest $(R^6 N-R^1)$ entsprechen sind solche der Formeln



Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxane eine kinematische Viskosität von 5 bis 5000 mm²/s bei 25°C. Insbesondere von 10 bis 1000 mm²/s bei 25°C. Das Verhältnis der

Siloxaneinheiten mit den oben dafür gegebenen Formeln zu Diorganosiloxaneinheiten der allgemeinen Formel R_2SiO ist vorzugsweise 1 : 100 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 30 bis 1 : 2.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxane erfolgt in an sich bekannter Weise (vgl. W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press Inc., Orlando 1968),
 5 beispielsweise durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formeln $HO-[SiR_2O]_nH$ und/oder $[SiR_2O]_n$ mit $[(R^3O)_3Si-R^1N^+R^2R^5]X^-$ und gegebenenfalls $(R^3O)_3SiR^1NR^6_2$ wobei R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , und X^- die oben dafür gegebene Bedeutung haben und n vorzugsweise innerhalb der Grenzen 1 bis 1000, insbesondere 1 bis 300, liegt.

Die Herstellung der Organosilylammoniumverbindungen erfolgt in an sich bekannter Weise (vgl. DE-AS
 10 2229580) u.a. durch Umsetzung von Alkoxysilylalkylhalogeniden mit Aminen wie u.a. mit tertiären Aminen.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der ammoniumfunktionellen Reste im Organopolysiloxan besteht in der Protonierung der Aminoalkylgruppen mit Säuren. Beispiele für Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren und andere anorganische oder organische Säuren.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%; insbesondere 5 bis 30
 15 Gew.-%, Organopolysiloxan, bezogen auf eingesetztes hochdisperses Metalloxid, verwendet.

Das Organopolysiloxan wird vorzugsweise in alkoholischer Lösung eingesetzt, wobei vorzugsweise Alkohole mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol oder deren Mischungen verwendet werden. Der Gehalt der Lösung an Organopolysiloxan ist in Abhängigkeit von der Löslichkeit und den Eigenschaften der entstehenden Reaktionsprodukte vorzugsweise 1 bis 90 Gew.-%,
 20 insbesondere 10 bis 50 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hochdispersen Metalloxide werden vorzugsweise in fester Phase, also ohne die Gegenwart eines Lösungsmittels verwendet. Sie können jedoch auch in organischen Lösungsmitteln dispergiert werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch basische
 25 Verbindungen für die Aktivierung der erfindungsgemäß eingesetzten hochdispersen Metalloxide, insbesondere für hochdisperses Siliciumdioxid, eingesetzt werden. Insbesondere wird Ammoniak eingesetzt. Vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das hochdisperse Metalloxid.

Die Vernetzung des auf geeignete Weise auf das hochdisperse Metalloxid applizierten Organopolysiloxans erfolgt bei Temperaturen im Bereich von vorzugsweise 20 bis 250°C, insbesondere 80 bis 220°C.

Für die Reaktion kann jedes geeignete Mischgefäß verwendet werden, beispielsweise pneumatische Mischer, Mischer mit rotierenden Mischwerkzeugen, die durch rotierende Schaufeln, Messer oder Stifte für eine lebhaftere Stoffbewegung sorgen. Besonders geeignet sind Pflugscharmischer, Henschelmischer, Kollergänge und Kugelmühlen. Die Zugabe der alkoholischen Lösung des Organopolysiloxans auf das in den genannten Geräten vorgelegte Metalloxid kann auf jede geeignete Weise erfolgen. Vorzugsweise über
 35 Zerstäuber oder in einfachen Fällen durch Eintropfen.

Nach dem Homogenisieren wird das erhaltene fließfähige Pulver in Abhängigkeit von der Temperatur wenige Minuten bis mehrere Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 6 Stunden bei einer Temperatur von vorzugsweise 80 bis 250°C gehalten. Hierfür kann jede geeignete Vorrichtung, beispielsweise ein Umlufttrockenschrank, ein Heizmischer oder insbesondere ein Tellertrockner verwendet werden.

Durch geeignete Auswahl der erfindungsgemäß eingesetzten hochdispersen Metalloxide und Organopolysiloxane können die triboelektrische Aufladbarkeit, die Hydrophobie und damit die Fließ- und Rieseigenschaften der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen hochdispersen Metalloxide auf gewünschte Werte eingestellt bzw. einreguliert werden.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen hochdispersen Metalloxide mit Organopolysiloxan modifizierter Oberfläche wirken als positiv steuernde Ladungsmittel in Tonern. Die positive triboelektrische Aufladbarkeit wurde nach der Ausblasmethode (beschrieben in Japan Soc. of Color Materials Seite 630, 1982) gemessen.

Für die Messung der triboelektrischen Ladungsmenge, somit die Bestimmung des Ladungs/Masseverhältnisses (Q/m), bestand der "Modell-Toner" aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Regel nur aus dem System Trägerteilchen/hochdisperses Metalloxid. Bezogen auf das Trägerteilchen, in der Regel ein sphäroides nicht beschichtetes Eisenoxidpulver (Teilchengröße 50 bis 85 μm), betrug die Einwaage an hochdisperssem Metalloxid 1 %. Vor der Q/m -Messung wurde das System Träger/Kieselsäure auf einem Rollenbock in einer PE-Flasche aktiviert. Die Ladungswerte variierten bei vorgegebenem Trägerteilchen zwischen + 10 $\mu C/g$ und + 300 $\mu C/g$, in Abhängigkeit des zur Oberflächenmodifizierung der hochdispersen Metalloxide eingesetzten Organopolysiloxans.
 55

Analog dem Zweikomponenten-Entwicklungssystem, bei dem die triboelektrische Aufladungswirkung auf die hochdispersen Metalloxide durch die Trägerteilchen hervorgerufen wird, können die o.g. hochdispersen Metalloxide mit ammoniumfunktioneller Organopolysiloxan modifizierter Oberfläche auch in

Einkomponentensystem-Entwicklungsverfahren sehr geeignete Ladungssteuerstoffe für positiv aufladbare Toner sein.

Das als Ladungsregulier-Fließmittel verwandte, in der oben beschriebenen Weise modifizierte, hochdisperse Metalloxid, muß ein hinreichend hydrophobes Verhalten aufweisen, um als Ladungssteuerstoff zum Aufprägen einer positiven elektrostatischen Aufladung wirksam zu sein. Zur Bewertung der Hydrophobie dient das Benetzungsverhalten gegenüber Methanol, ausgedrückt in Methanolzahlen. Die Methanoltitration wird folgendermaßen durchgeführt:

Zu 50 ml dest. Wasser, vorgelegt in einem Becherglas mit einem Fassungsvermögen von 250 ml, wird 0,2 g zu testendes Produkt eingewogen. Aus einer Bürette, deren Spitze in die Flüssigkeit eintaucht, wird Methanol zugetropft, bis die gesamte Menge des oberflächenmodifizierten, hochdispersen Metalloxids benetzt ist. Dabei wird ständig mit einem Magnetrührer langsam gerührt. Aus der Menge an Methanol, ausgedrückt in a ml, die zur vollständigen Benetzung benötigt wird, errechnet sich der Hydrophobiergrad (Methanolzahl) nach:

$$\text{Methanolzahl} = \frac{a}{50 + a} \times 100$$

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

80 Gewichtsteile einer auf pyrogenem Wege hergestellten hochdispersen Kieselsäure, die eine spezifische Oberfläche von 170 m²/g nach BET, eine Stampfdichte von 90 g/l besitzt und deren Oberfläche chemisch gebundene Dimethylsiloxygruppen trägt, wird in einem Kollergang mit 5 Gewichtsteilen einer 25-%igen wäßrigen Ammoniaklösung bei 25°C aktiviert. Unter Aufmahlen werden 20 Gewichtsteile einer 40-%igen Methanol/i-Propanol Mischung eines Umsetzungsproduktes aus in den endständigen Einheiten je eine Si-gebundene Hydroxygruppe aufweisendes Dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 100 mPa.s bei 25°C und dem Silan der Formel



mit 0,3 Gewichtsteilen 37-%iger HCl, bei 35°C zur Reaktion, wobei das Umsetzungsprodukt eine Aminzahl (= Anzahl der ml 1n-HCl, die zum Neutralisieren von 1 g Substanz erforderlich sind) von 2,9 und eine Viskosität von 51 mPa.s bei 25°C aufweist. Nach 6-stündigem Homogenisieren wird das Reaktionsprodukt durch Fördern in einen Tellertrockner unter Inertbedingungen bei 130°C von den Lösemitteln befreit. Die Prüfung ergab ein vollständig hydrophobes, freifließendes Pulver.

Spezifische Oberfläche nach BET : 108 m²/g

Hydrophobiergrad in Methanolzahlen : 64

Kohlenstoffgehalt : 6,4 %

Stampfdichte nach DIN 53194 : 167 g/l

Triboelektrische Aufladung : + 188 µC/g

(* Meßbedingungen: 100 g Eisenoxidträgerteilchen Type X-28 Dowa Mining Japan; 1 g Produkt; Aktivierungsdauer 30 min; Sieb 50 µm; Stickstoffmenge 11/min. Meßgerät: TB-200, Toshiba Chemical, Tokyo, Japan)

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß eine hochdisperse Kieselsäure, die an der Oberfläche chemisch gebundene Dimethylsiloxyeinheiten trägt, mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m²/g nach BET und einer Stampfdichte von 90 g/l verwendet wurde. Das Polysiloxan wies dabei eine Aminzahl von 3,3 auf. Die Prüfung ergab ein vollständig hydrophobes, freifließendes Pulver.

Spezifische Oberfläche nach BET : 118 m²/g

Hydrophobiergrad in Methanolzahlen : 65

Kohlenstoffgehalt : 6,6 %
 Stampfdichte nach DIN 53194 : 186 g/l
 Triboelektrische Aufladung * : + 239 $\mu\text{C/g}$
 (* Meßbedingungen und Gerät vgl. Beispiel 1)

5

Beispiel 3

10 Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß eine hochdisperse Kieselsäure, die an der Oberfläche chemisch gebundenem Dimethylsiloxyeinheiten trägt, mit einer spezifischen Oberfläche von 120 m^2/g nach BET und einer Stampfdichte von 90 g/l verwendet wurde.

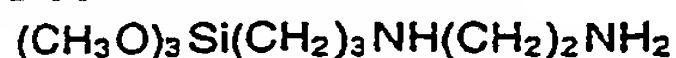
Die Prüfung ergab in vollständig hydrophobes, freifließendes Pulver.

15 Spezifische Oberfläche nach BET : 95 m^2/g
 Hydrophobiergrad in Methanolzahlen : 64
 Kohlenstoffgehalt : 4,3 Gew.-%
 Stampfdichte nach DIN 53194 : 230 g/l
 Triboelektrische Aufladung : + 180 $\mu\text{C/g}$
 20 (Meßbedingungen vgl. Beispiel 1)

Beispiel 4

25

In einem Intensiv-Pulvermischer werden 80 Teile einer auf pyrogenem Wege hergestellten hochdisper-
 sen Kieselsäure, die eine spezifische Oberfläche von 200 m^2/g nach BET aufweist, eine Stampfdichte nach
 DIN 53194 von 40 g/l hat und deren Oberfläche chemisch gebundene Dimethylsiloxygruppen trägt, mit 5
 30 Teilen einer 25-%igen wäßrigen Ammoniaklösung bei 25°C aktiviert und mit 20 Teilen einer 40-%igen
 Methanol-i-Propanol-Mischung eines Umsetzungsproduktes aus in den endständigen Einheiten je eine Si-
 gebundene Hydroxylgruppe aufweisendes Dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 100 mPa.s bei 25°C
 und dem Silan der Formel



35 mit 0,3 Teilen 37-%iger wäßriger HCl, bei 35°C zur Reaktion gebracht wird, wobei das Umsetzungsprodukt
 eine Aminzahl von 2 und eine Viskosität von 60 mPa.s bei 25°C hat. Die alkoholische Lösung des o.g.
 Umsetzungsproduktes wird dabei auf die Kieselsäure aufgesprüht. Nach 20 min Homogenisieren wird das
 Reaktionsprodukt durch Fördern in einem Durchlüftungstrockner unter Inertbedingungen bei 130°C von den
 Lösemitteln befreit.

40 Die Prüfung ergab ein vollständig hydrophobes freifließendes Pulver

Spezifische Oberfläche nach BET : 115 m^2/g
 Hydrophobiergrad in Methanolzahlen : 63
 Kohlenstoffgehalt : 4,4 Gew.-%
 45 Stampfdichte nach DIN 53194 : 64 g/l
 Triboelektrische Aufladung * : + 140 $\mu\text{C/g}$
 (* Meßbedingungen: 50 g Eisenoxidträgerpartikelchen Type A Tomoegawa, Japan; 0,5 g Produkt; Aktivierungs-
 dauer 10 min; Sieb 50 μm ; Luftmenge 11/min.
 Meßgerät: Q/m-Meter Typ 04, Dr. R.H. Epping, München, BRD)

50

Beispiel 5

55

Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß ein Umsetzungsprodukt aus obigen Komponenten
 mit einer Aminzahl von 3,3 und einer Viskosität von 37 mPa.s eingesetzt wurde.

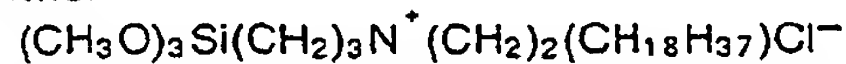
Die Prüfung ergab ein vollständig hydrophobes, freifließendes Pulver.

Spezifische Oberfläche nach BET : 110 m²/g
 Hydrophobiergrad in Methanolzahlen : 68
 Kohlenstoffgehalt : 5,9 Gew.-%
 5 Stampfdichte nach DIN 53194 : 68 g/l
 Triboelektrische Aufladung : + 270 µC/g
 (Meßbedingungen und -gerät vgl. Beispiel 4)

10

Beispiel 6

Gemäß Beispiel 4 wurden 80 Teile hochdisperses Siliciumdioxid mit 20 Teilen einer 40-%igen
 15 Methanol/i-Propanol-Mischung eines Umsetzungsproduktes aus Dimethylpolysiloxan und einem Silan der
 Formel



wobei die Diorganosiloxaneinheiten zu den Siloxaneinheiten mit über Kohlenstoff an Silicium gebundenen,
 organischen Rest mit positiv geladenem Stickstoff im Verhältnis 8 : 1 stehen, zur Reaktion gebracht.

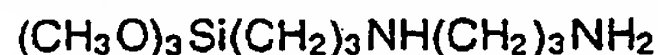
20 Die Prüfung ergab ein vollständig hydrophobes, freifließendes Pulver.

Spezifische Oberfläche nach BET : 117 m²/g
 Hydrophobiergrad in Methanolzahlen : 61
 Kohlenstoffgehalt : 7,2 Gew.-%
 25 Stampfdichte nach DIN 53194 : 59 g/l
 Triboelektrische Aufladung : + 76 µC/g
 (Meßbedingungen und -gerät vgl. Beispiel 4)

30

Beispiel 7

Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Abänderung, 20 Teile einer 40-%igen Methanol/i-Propanol-Mi-
 35 schung eines Umsetzungsproduktes aus Methylphenylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa.s bei
 25°C und einem Silan der Formel



wobei dieses Umsetzungsprodukt eine Aminzahl von 3,1 und eine Viskosität von 400 mPa.s bei 25°C hat,
 mit 0,3 Gew. -Teilen 37-%iger HCl bei 35°C zur Reaktion zu bringen.

40 Die Prüfung ergab ein vollständig hydrophobes, freifließendes Pulver.

Spezifische Oberfläche nach BET : 134 m²/g
 Hydrophobiergrad in Methanolzahlen : 57
 Kohlenstoffgehalt : 8,5 Gew.-%
 Stampfdichte nach DIN 53194 : 54g/l
 45 Triboelektrische Aufladung : + 10 µC/g
 (Meßbedingungen und -gerät vgl. Beispiel 4)

50 Beispiel 8

Die gleiche Verfahrensweise wie in Beispiel 4 wurde im wesentlichen wiederholt, wobei jedoch anstelle
 der hochdispersen Kieselsäure hochdisperses Aluminiumoxid (Type Alox C, Degussa, Rheinfelden, BRD)
 55 eingesetzt wurde.

Spezifische Oberfläche nach BET : 91 m²/g
 Hydrophobiergrad in Methanolzahlen : 66

Kohlenstoffgehalt : 4,4 %
Stampfdichte nach DIN 53194 : 128 g/l
Triboelektrische Aufladung : + 93 $\mu\text{C/g}$
(Meßbedingungen und -gerät vgl. Beispiel 4)

5

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hochdisperssem Metalloxid mit ammoniumfunktionellem Organopolysiloxan modifizierter Oberfläche als positiv steuerndes Ladungsmittel für Toner, dadurch gekennzeichnet, daß hochdisperses Metalloxid mit Organopolysiloxan, das neben endständigen siliciumgebundenen Hydroxyl- und/oder Alkoxygruppen, Diorganosiloxaneinheiten, worin die beiden organischen Reste einwertige Kohlenwasserstoffe sind, und Siloxaneinheiten mit über Kohlenstoff an Silicium gebundenen organischen Resten mit positiv geladenem Stickstoff enthält, umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Organopolysiloxan mit Siloxaneinheiten, die über Kohlenstoff an Silicium gebundene organische Reste mit positiv geladenem Stickstoff und basischem Stickstoff enthalten, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß hochdisperses pyrogen erzeugtes Metalloxid eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß hochdisperses Siliciumdioxid, hochdisperses Aluminiumoxid, hochdisperses Titanoxid oder ein hochdisperses Cooxid von wenigstens zwei Metallen aus der Gruppe Silicium, Aluminium und Titan eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hydrophobiermittel behandeltes hochdisperses Siliciumdioxid eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß hochdisperses pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 50 Gew.-% Organopolysiloxan, bezogen auf eingesetztes hochdisperses Metalloxid, verwendet werden.

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 288 693
A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88103393.0

51 Int. Cl.⁵: G03G 9/08

22 Anmeldetag: 04.03.88

30 Priorität: 06.03.87 DE 3707226

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.88 Patentblatt 88/44

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

89 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 09.05.90 Patentblatt 90/19

71 Anmelder: WACKER-CHEMIE GMBH
Prinzregentenstrasse 22
D-8000 München 22(DE)

72 Erfinder: Heinemann, Mario, Dr. Dipl.-Chem.
Leibnitzstrasse 23
D-8263 Burghausen(DE)

Erfinder: Bindl, Johann, Dr. Dipl.-Chem.
Regerstrasse 4

D-8263 Burghausen(DE)

Erfinder: Doppelberger, Johann, Dr.
Dipl.-Chem.

Buchenstrasse 3

D-8261 Emmerting(DE)

Erfinder: Scherm, Hans Peter, Dr. Dipl.-Chem.
Oskar-Maria-Graf-Strasse 6
D-8960 Kempten(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von hochdisperssem Metalloxid mit ammoniumfunktionellem Organopolysiloxan modifizierter Oberfläche als positiv steuerndes Ladungsmittel für Toner.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochdisperssem Metalloxid mit ammoniumfunktionellem Organopolysiloxan modifizierter Oberfläche als Ladungssteuerstoff für positiv ladbare Toner, wobei das hochdisperse Metalloxid mit Organopolysiloxan, das neben endständigen siliciumgebundenen Hydroxyl- und/oder Alkoxygruppen Diorganosiloxaneinheiten, worin die beiden organischen Reste einwertige Kohlenwasserstoffe sind, und Siloxaneinheiten mit über Kohlenstoff an Silicium gebundenen organischen Resten mit positiv geladenem Stickstoff enthält, umgesetzt wird.

EP 0 288 693 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 3393

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,A	DE-A-3 330 380 (CANON K.K.) * Seite 11, Zeilen 5-20; Seite 18, Zeilen 11-21; Seite 29, Zeile 25 - Seite 31, Zeile 5; Patentansprüche * ---	1-7	G 03 G 9/08
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 9, Nr. 68 (P-344)[1791], 28. March 1985; & JP-A-59 201 063 (CANON K.K.) 14-11-1984 * Zusammenfassung * ---	1-7	
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 11, Nr. 137, (P-572) [2584], 2. Mai 1987; & JP-A-61 275 862 (KYOCERA CORP.) 05-12-1986 * Zusammenfassung * -----	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			G 03 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-01-1990	Prüfer BATTISTIG M.L.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			